

## 明 細 書

## 静電荷像現像用トナー

## 技術分野

- [0001] 本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、更に詳細には、高速で印刷した場合にも低温定着が可能で、良好な耐ホットオフセット性を有すると共に、耐久性及び保存性の良好な静電荷像現像用トナーに関する。

## 背景技術

- [0002] 従来より、電子写真方式を採用した画像形成方法としては多数の方法が知られている。一般には、これは、光導電性物質を利用して種々の手段により感光体の表面を帯電部材で帯電し、帯電された感光体の表面に光照射装置で静電潜像を形成し、次いで、該静電潜像をトナーで現像して可視像とし、紙又はOHPシート等の転写材に、可視像となったトナーを転写した後、転写されたトナーを熱や圧力などにより転写材上に定着して印刷物を得る方法をいう。
- [0003] 従来より、トナーの基本性能として、画像再現性（現像時に細線や細かいドットを正確に再現すること）、低温定着性や、耐ホットオフセット性（トナーが転写材に転写されずに、定着用の熱圧ローラ（定着ローラ）に付着したまま残ることがないこと）等が優れていることが要求されている。
- 近年においては、画像形成装置の高機能化が進んでおり、静電潜像をレーザーで形成する方法が採用され、高解像度と同時に高速化することが要請されている。このため、トナーに対しては、高解像度化に対応できるように小粒径化、粒径分布のシャープ化に加え、高速化に対応できる低温定着化が要求されている。このため、耐ホットオフセット性との両立が困難になってきている。
- [0004] 例えば、特許文献1には、結着樹脂、着色剤及び炭化水素系ワックスを含有し、ワックスの水酸基価及びエステル価の範囲及び量との関係を特定の範囲とした粉砕法トナーが開示されている。このトナーは低温定着性及び耐ホットオフセット性が良好で、定着ローラへのトナーの付着が生じないものであることが開示されている。しかし、該特許文献に開示されたトナーは、保存性が低下するという問題がある。

[0005] このような問題を解決するため、いわゆる各種重合法によるトナー（重合法トナー）の製造方法が提案されている。重合法トナーは、粒度分布が比較的狭く、均一な帯電量を有しており、印字の際、かぶりが発生し難いという利点を有している他、トナー粒子の内部に離型剤等の低軟化点物質を内包できるため、ホットオフセットを生じ難く、保存性が良好である。

このような重合法トナーの例として、特許文献2には、帯電制御樹脂、着色剤及び無機微粒子を特定の範囲で含有する帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させるトナーの製造方法が開示されている。該特許文献に開示されたトナーは、鮮明な画像を得ることができ、異なる環境下に置かれても帯電性が変化しないものである。

[0006] また、特許文献3には、重合性単量体等を含有する組成物を前段重合工程及び後段重合工程で重合する重合法トナーの製造方法であって、前段重合温度と後段重合温度の範囲、及び前段重合工程から後段重合工程に変更するときの重合転化率を特定の範囲とした重合法トナーの製造方法が開示されている。該特許文献に開示された製造方法により得られた重合法トナーは、保存性、流動性、及び低温定着性と耐ホットオフセット性とのバランス性に優れ、高画質の画像を形成できるものである。

しかしながら、特許文献2及び特許文献3に開示されたトナーは、特に、近年需要が増大している24枚／分以上の高速の画像形成装置で用いる場合には、低温定着性と耐ホットオフセット性とのバランスが必ずしも良好ではなかった。

[0007] 特許文献1: 特開2002-55477号公報

特許文献2: 特開2003-131428号公報

特許文献3: 特開2002-72565号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明の目的は、高速で印刷した場合にも低温定着が可能で、耐ホットオフセット性が良好な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、少なくとも結着樹脂、着

色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、着色樹脂粒子の体積平均粒径及び平均円形度を特定の範囲とし、特定の温度、及び特定のせん断速度におけるせん断粘度を特定の範囲とすることによって、上記目的を達成し得るという知見を得た。

- [0010] 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤を含んでなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、(1)該着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)が4〜9 $\mu$ mであり、(2)該着色樹脂粒子の平均円形度が0.93〜0.995であり、(3)温度130℃、せん断速度10/sにおけるせん断粘度( $\eta$ 1)が800〜3,500Pa・sであり、(4)温度130℃、せん断速度500/sにおけるせん断粘度( $\eta$ 2)が100〜1,000Pa・sであることを特徴とする静電荷像現像用トナーを提供するものである。

#### 発明の効果

- [0011] 本発明により、高速で印刷した場合にも低温定着が可能で、良好な耐ホットオフセット性を有すると共に、耐久性及び保存性の良好な静電荷像現像用トナーが提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0012] 以下、本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する。

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

- [0013] 黒色トナーを得る場合は、着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる着色剤および染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20〜40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックを静電荷像現像用トナー中に均一に分散でき、かぶりも少なくなるので好ましい。

- [0014] フルカラートナーを得る場合は、通常、着色剤として、それぞれ、イエロー着色剤、

マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。

イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤は、それぞれ、1種又は2種以上を併用することができる。

着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1〜10重量部である。

- [0015] 帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができるが、帯電制御樹脂を含有させることが好ましい。その理由は、帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるからである。帯電制御樹脂は、正帯電制御樹脂としてUS4840863(A)、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じて製造される4級アンモニウム(塩)基含有共重合体、負帯電制御樹脂としてUS4950575(A)、特開平3-15858号公報などの記載に準じて製造されるスルホン酸(塩)基含有共重合体等を用いることができる。

これらの共重合体に含有される4級アンモニウム(塩)基またはスルホン酸(塩)基等の官能基を有する単量体単位の割合は、帯電制御樹脂の重量に対し、好ましくは1〜12重量%であり、更に好ましくは1.5〜8重量%である。含有量がこの範囲にある

と、静電荷像現像用トナーの帯電量を制御し易く、かぶりの発生を少なくすることができる。

- [0016] 帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2,000～50,000のものが好ましく、4,000～40,000のものが更に好ましく、6,000～35,000のものが最も好ましい。帯電制御樹脂の重量平均分子量が上記範囲にあると、ホットオフセットの発生や、定着性の低下を抑制することができる。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40～80℃であり、更に好ましくは45～75℃であり、最も好ましくは45～70℃である。ガラス転移温度がこの範囲にあると、トナーの保存性と定着性とをバランス良く向上させることができる。

上述した帯電制御剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.1～10重量部であり、好ましくは0.5～6重量部である。

- [0017] 離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシュアトロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールステアレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。

上記離型剤の中でも、多官能エステル化合物が好ましい。多官能エステル化合物の中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30～150℃、更に好ましくは40～100℃、最も好ましくは50～80℃の範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着－剥離性バランスに優れるトナーが得られるので好ましい。該多官能エステル化合物は、分子量が1,000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、5mgKOH/g以下の水酸基価を有するものが、ホットオフセット抑制効果が高いので好ましい。水酸基価は更に好ましくは3mgKOH/g以下であり、特に好ましくは2mgKOH/g以下である。更に、該多官能エステル化合物は、酸価が0.5mgKOH/g以下であるものが定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。上記酸価及び水酸基価は

、それぞれ、日本油化学協会(JOCS)制定の基準油脂分析法である、JOCS. 2. 3. 1-96及びJOCS. 2. 3. 6. 2-96に準拠し測定される値を意味する。また、吸熱ピーク温度とは、ASTM D3418-82によって測定される値を意味する。

離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、3-20重量部であり、好ましくは5-15重量部である。

- [0018] 着色樹脂粒子は、粒子の内部(コア層)と外部(シェル層)に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型(または、「カプセル型」ともいう。)の粒子とすることが好ましい。コアシェル型粒子では、内部(コア層)の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるからである。

このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤が含有され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

- [0019] コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20-99.9/0.1で使用される。

シェル層の割合を上記割合にすることにより、トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

- [0020] コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001-0.1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.003-0.08  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.005-0.05  $\mu\text{m}$ である。シェル層の平均厚みがこの範囲にあると、トナーの定着性及び保存性が向上するので好ましい。なお、コアシェル型の着色樹脂粒子は、コア層の全表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア層の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。

コア層の粒径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル層の厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア層の粒径およびシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

- [0021] 本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、体積平均粒径( $D_v$ )が4-9  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは4-7  $\mu\text{m}$ である。 $D_v$ が4  $\mu\text{m}$ 未満であると静電荷像現像用トナーの流動性が小さくなり、かぶりが発生したり、クリーニング性が低下したりし

、9  $\mu$  mを超えると細線再現性が低下する。

[0022] 本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、その体積平均粒径( $D_v$ )と個数平均粒径( $D_p$ )との比( $D_v/D_p$ )が、好ましくは1.0～1.3であり、更に好ましくは1.0～1.2である。 $D_v/D_p$ がこの範囲にあると、トナーのかぶりの発生を抑制できる。

[0023] 本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、その平均円形度が好ましくは0.93～0.995であり、更に好ましくは0.95～0.995である。平均円形度がこの範囲にあると、N/N環境下(温度:23℃、湿度:50%)でトナーの細線再現性が低下することを防止できる。

転相乳化法、溶解懸濁法、重合法(懸濁重合法や乳化重合法)等を用いて静電荷像現像用トナーを製造することにより、この平均円形度を比較的容易に上記範囲とすることができる。

[0024] 本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長と、粒子の投影像の周囲長との比として定義される。また、本発明における円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、着色樹脂粒子の凹凸の度合いを示す指標である。この円形度は、着色樹脂粒子が完全な球形の場合に1を示し、着色樹脂粒子の表面形状が凹凸になるほど小さな値となる。平均円形度( $C_a$ )は、次式により求められた値である。

[0025] [数1]

$$\text{平均円形度} = \left( \sum_{i=1}^n (C_i \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

[0026] 上記式において、 $n$ は円形度 $C_i$ を求めた粒子の個数である。

上記式において $C_i$ は0.6～400  $\mu$  mの円相当径の粒子群の各粒子について測定された円周長を元に次式により算出された各粒子の円形度である。

円形度( $C_i$ ) = 粒子の投影面積に等しい円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長

上記式において、 $f_i$ は円形度 $C_i$ の粒子の頻度である。

着色樹脂粒子の個数平均粒径、体積平均粒径、円形度及び平均円形度は、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」又は「FPIA-2000」等を用いて求めることができる。

- [0027] 本発明の静電荷像現像用トナーは、温度130℃、せん断速度10/sにおけるせん断粘度( $\eta_1$ )が800〜3,500Pa・sであり、好ましくは1,000〜3,000Pa・sである。 $\eta_1$ が800Pa・s未満であると、ホットオフセットが発生しやすく、保存性が悪くなり、一方、3,500Pa・sを超えると、低温定着性が低下する。

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、温度130℃、せん断速度500/sにおけるせん断粘度( $\eta_2$ )が100〜1,000Pa・sであり、好ましくは300〜800Pa・sである。 $\eta_2$ が100Pa・s未満であると、ホットオフセットが発生しやすくなり、一方、1,000Pa・sを超えると、低温定着性が低下する。

本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、 $\eta_1$ と $\eta_2$ との比( $\eta_1/\eta_2$ )が好ましくは3〜10であり、更に好ましくは4〜8である。

$\eta_1/\eta_2$ がこの範囲であると、低温定着性の低下やホットオフセットの発生を抑制できるので好ましい。

- [0028] なお、せん断粘度はキャピラリーレオメータを用いて測定することができ、JIS K7199に基づいて測定される。キャピラリーレオメータの中でも、ツインキャピラリーレオメータを用いると、より簡便にせん断粘度を測定することができるので好ましい。通常のキャピラリーレオメータでは、キャピラリーダイスの長いものを使用している。しかしながら、この場合には測定時の圧力損失があるためにその補正を行わなければならない。物質の正しいレオロジー情報を得るためには、短いキャピラリーダイスを用いて、同じ条件で測定する必要がある。ツインキャピラリーレオメータは、この測定を一度で行うことができる。このようなツインキャピラリーレオメータとしては、ローザンド社の「RH7」等を挙げることができる。

- [0029] 本発明の静電荷像現像用トナーは、テトラヒドロフラン不溶分量が10〜70重量%であることが好ましく、20〜65重量%であることが更に好ましい。テトラヒドロフラン不溶分量がこの範囲にあると、低温定着性を向上できるので好ましい。

なお、テトラヒドロフラン不溶分量は後述の方法によって測定することができる。



[0030] 本発明の静電荷像現像用トナーとして、着色樹脂粒子をそのまま電子写真の現像に用いることもできるが、通常は、静電荷像現像用トナーの帯電性、流動性、保存安定性等を調整するために、着色樹脂粒子表面に、該着色樹脂粒子よりも小さい粒径の微粒子(以下、外添剤という。)を付着又は埋設させてから用いることが好ましい。

[0031] 外添剤としては、通常、流動性や帯電性を向上させる目的で使用されている無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。外添剤として添加するこれらの粒子は、着色樹脂粒子よりも平均粒径が小さい。例えば、無機粒子としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫などが挙げられ、有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体で、シェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、シリカ粒子や酸化チタン粒子が好適であり、表面が疎水化処理された粒子がより好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。外添剤の量は、特に限定されないが、着色樹脂粒子100重量部に対して、通常、0.1〜6重量部である。

[0032] 本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、前述した範囲の特性を有するものを与えることができる方法であれば、その製造方法に特に制限はないが、重合法、特に懸濁重合法を用いて製造することが好ましい。

次に重合法により静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子を製造する方法について説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、例えば、結着樹脂の原料である重合性単量体(モノビニル単量体や架橋性単量体等からなる)に、着色剤、帯電制御剤、離型剤、連鎖移動剤及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させ、分散安定化剤を含有する水系分散媒中で重合開始剤を添加して重合反応を行い、濾過、洗浄、脱水及び乾燥して製造することができる。重合反応の際に、重合性単量体の種類及びその使用量比、架橋性単量体の種類及び量、連鎖移動剤の量、離型剤の種類及び量を制御する等して、せん断粘度  $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 等の特性を規定

の範囲内にすることができる。

また、結着樹脂の原料である重合性単量体、連鎖移動剤及びその他の添加剤等を、乳化剤を含有する水系媒体中で乳化重合し、その後、着色剤、帯電制御剤、離型剤を乳化させ、上記の乳化された成分を熱により凝集させ、着色樹脂粒子の分散液を得る。次いで、得られた着色樹脂粒子の分散液を濾過、洗浄、脱水及び乾燥して製造することができる。重合反応の際に、重合性単量体及び架橋性単量体の種類及び量、連鎖移動剤の量、離型剤の種類及び量を制御する等して、せん断粘度  $\eta_1$ 、 $\eta_2$  等の特性を規定の範囲内にすることができる。

- [0033] 重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げるることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル等の(メタ)アクリル系単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル系単量体との併用などが好適に用いられる。

- [0034] モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ポリイソブレン系ジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物ジアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げるることができる。上記架橋性単量体の中でも、分子量の大きい2官能架橋性単量体である、ポリイソブレン系ジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物ジアクリレートを用いることが好ましい。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができるが、上記分子量の大きい2官能架橋性単量体

を少なくとも1種用いることが好ましい。更に上記分子量の大きい2官能架橋性単量体の全添加量が、架橋性単量体の全添加量に対して50重量%以上であることがより好ましい。架橋性単量体の量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1〜2重量部である。

- [0035] また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1000〜30000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

マクロモノマーの量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01〜10重量部、好ましくは0.03〜5重量部、さらに好ましくは0.05〜1重量部である。

- [0036] 重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。

- [0037] 重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜20重量部であり、更に好ましくは0.3〜15重量部であり、最も好ましくは0.5〜10重量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。

- [0038] また、重合に際しては、水性分散媒中に分散安定化剤を含有させることが好ましい

。該分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の無機水酸化物等の無機化合物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0039] 上記分散安定化剤の中でも、懸濁重合法においては、無機化合物、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、着色樹脂粒子の粒径分布を狭くすることができ、洗浄後の着色樹脂粒子に残存する分散安定化剤の量が少なく、かつ得られるトナーが画像を鮮明に再現することができるので好ましい。
- [0040] 上記分散安定化剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜20重量部である。分散安定化剤の量がこの範囲にあると、十分な重合安定性を得られ、重合凝集物の生成が抑制されるので好ましい。
- [0041] また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えばt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01〜10重量部であり、更に好ましくは0.1〜5重量部である。
- [0042] 上述した、好ましいコアシェル型着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた着色樹脂粒子をコア層として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型着色樹脂粒子が得られる。この製造方法の中でも、in situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。
- [0043] in situ重合法によるコアシェル型着色樹脂粒子の製造方法を以下に説明する。コア層の粒子が分散している水系分散媒体中に、シェル層を形成するための重合

性単量体(シェル用重合性単量体)と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型着色樹脂粒子を得ることができる。

シェル層を形成する具体的な方法としては、コア層の粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア層の粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

- [0044] シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。
- [0045] シェル用重合性単量体を添加する際に、シェル用重合性単量体を重合する重合開始剤として、水溶性重合開始剤を添加することがコアシェル型着色樹脂粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア層の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア層表面に重合体(シェル)を形成しやすくなると考えられる。
- [0046] 水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩; 2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1-30重量部、好ましくは1-20重量部である。
- [0047] 重合の際の温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60-95℃である。また、反応時間は好ましくは1-20時間であり、更に好ましくは2-10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過、洗浄、脱水および乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことが好ましい。
- [0048] 重合によって得られる着色樹脂粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、分散安定化剤

を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液のpHを6.5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができ、除去効率が大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

上記の着色樹脂粒子の水分散液から着色樹脂粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

- [0049] 本発明の静電荷像現像用トナーは、着色樹脂粒子及び外添剤、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得ることが好ましい。

#### 実施例

- [0050] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および％は、特に断りのない限り重量部又は重量％を表す。

- [0051] 本実施例では、以下の方法で静電荷像現像用トナーの評価を行った。

##### 1. 着色樹脂粒子特性

##### (1) 体積平均粒径、粒径分布及び平均円形度

20mgの静電荷像現像用トナーに、分散媒として0.1%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン系界面活性剤)水溶液を100 $\mu$ l加えてなじませた後、イオン交換水10mlを加えて攪拌し、超音波分散機で60W、30分間分散処理を行った。測定時のトナー濃度を3,000～10,000個/ $\mu$ lとなるように調整し、1 $\mu$ m以上の円相当径のトナー粒子1,000～10,000個についてシスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」を用いて測定した。測定値から、体積平均粒径(Dv)、粒径分布すなわち体積平均粒径と個数平均粒径(Dp)との比(Dv/Dp)、及び平均円形度を求めた。

- [0052] (2) テトラヒドロフラン不溶分量

静電荷像現像用トナー約1gを秤量し、円筒ろ紙(東洋ろ紙製:No. 86R、サイズ2

9×100mm)の入ったソックスレー抽出器に入れ、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)約100mlを用いて6時間還流を行った。還流は、5〜15分に1回溶媒が落下するペースで行った。還流終了後に、円筒ろ紙をドラフト中で一晚風乾燥し、それを50℃の温度で1時間減圧乾燥した後、秤量し、以下の計算式からTHF不溶分量を算出した。

$$\text{THF不溶分量(重量\%)} = (S/T) \times 100$$

上記式において、Tは静電荷像現像用トナーの量(g)であり、Sは還流後にろ紙に残留した不溶解成分量(g)である。

[0053] (3)せん断粘度

JIS K7199に基づいてせん断粘度の測定を行った。秤量した静電荷像現像用トナー約30gをバレル中に入れ、温度を上昇させ、サンプル中の空気を脱気させながら静電荷像現像用トナーを溶融して、130℃で10分間保持したものを、キャピラリーレオメータ(ローザンド社製、機種名「RH7」)を用いて、下記の条件で測定した。測定したデータを、解析ソフト(アイ・ティー・エス・ジャパン社製、Dr.Rheology Ver.7)を用いて、キャピラリーダイによって生じる圧力損失の補正(バーグレイ補正)及びラビノビッチ補正を行い、せん断粘度のグラフを得た。このグラフのせん断速度10/s及び500/sにおけるせん断粘度 $\eta_1$ 及び $\eta_2$ を求めた。

測定条件 バレル径:15mm

バレル長:280mm

キャピラリーダイ材質:タングステンカーバイト

キャピラリーダイ:直径1mm、長さ16mm、流入角180°

及び直径1mm、長さ0mm、流入角180°

測定モード:ツインキャピロモード

バーグレイ補正ON、ラビノビッチ補正ON

[0054] 2. トナー特性

(4) 耐久性

600dpiで高速の非磁性一成分現像方式のプリンター(30枚機)に印字用紙をセットし、このプリンターの現像装置に静電荷像現像用トナーを入れ、温度23℃、湿度5

0%の(N/N)環境下で一昼夜放置した後、その環境下で、2×2ドットライン(幅約85 $\mu$ m)で連続して線画像を印刷し、500枚毎に印刷画像を印字評価システム(「RT2000」(ヤーマン社製))によって10点測定し、線画像の濃度分布データを採取して、その平均値w2を求めた。濃度の最大値の半値における幅を線幅とし、一枚目に印刷した線画像の線幅10点の平均値w1を基準にして、線幅が $w1 \pm 10 \mu m$ を維持できる枚数を10000枚まで調べた。

[0055] (5) 定着温度

(4)で用いたプリンターの定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を5℃ずつ変化させて、それぞれの温度でのトナーの定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、下記式から算出することができる。

$$\text{定着率(\%)} = (\text{ID後} / \text{ID前}) \times 100$$

なお、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ(住友スリーエム社製 スコッチメンディングテープ810-3-18)を貼り、一定圧で付着させ、次いで、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作のことを意味する。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。定着試験において、定着率が80%以上になる定着ロールの最低温度をトナーの定着温度とした。この定着温度が低い方が低温定着性があり、またより高速での印刷に用いることができるのでトナーとして優れている。

[0056] (6) ホットオフセット発生温度

上記(5)の定着温度の測定と同様にして、定着ロールの温度を5℃ずつ変化させて印字し、定着ロール上にトナーが残留して汚れが発生する最低温度をホットオフセット発生温度とした。このホットオフセット発生温度が高い方が、耐ホットオフセット性があり、またより高速での印刷に用いることができるのでトナーとして優れている。

[0057] (7) 保存性



静電荷像現像用トナーを密閉可能な容器に入れて密閉した後、該容器を55℃の温度に保持した恒温水槽の中に沈めて8時間放置した。8時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の静電荷像現像用トナーを42メッシュの篩上に移した。この際、容器内での静電荷像現像用トナーの凝集構造を破壊しないように、容器内から静電荷像現像用トナーを静かに取り出し、かつ注意深く篩上に移した。この篩を、粉体測定機(ホソカワミクロン社製:商品名「パウダテスタPT-R」)を用いて振幅を1.0mmに設定して、30秒間振動した後、篩い上に残った静電荷像現像用トナーの重量を測定し、これを凝集したトナーの重量とした。最初に容器に入れた静電荷像現像用トナーの重量に対する凝集トナーの重量の割合(重量%)を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。なお、トナーの保存性(重量%)は、数値が小さい方が優れたものである。

[0058] 実施例1

スチレン80.5部、n-ブチルアクリレート19.5部からなる単量体組成物100部、架橋性単量体であるポリイソブレン系ジアクリレート(平均分子量:3000、大阪有機化学工業社製、商品名「BAC-45」)0.5部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25」)6部、負帯電制御樹脂(スルホン酸官能基2%品、藤倉化成(株)製、商品名「FCA S748」)1部、t-ドデシルメルカプタン2部及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g = 94^\circ\text{C}$ )0.5部を通常の攪拌装置で攪拌し、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。次いで、ジペンタエリスリトールヘキサミリスレート(酸価:0.5mgKOH/g、水酸基価:1.2mgKOH/g)10部を添加し、混合し、溶解して、重合性単量体組成物(混合液)を得た。なお、重合性単量体組成物の調製は、すべて室温(約23℃)で行った。

[0059] 室温で、イオン交換水250部に塩化マグネシウム10.8部を溶解した塩化マグネシウム水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.6部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しつつ徐々に添加し、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。この分散液の調製は、すべて室温で行った。

[0060] 一方、メチルメタクリレート2部及び水65部を混合して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。

- [0061] 上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温で、上述のようにして得られた重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。次いで、重合開始剤 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂(株)製、商品名「パーブチルO」)5部を添加した後、エバラマイルダー(荏原製作所社製、型番「MDN303V型」)を用いて、15,000rpmの回転数で10分間高剪断攪拌して、重合性単量体組成物の液滴を形成させた。
- [0062] 重合性単量体組成物の液滴が分散した水酸化マグネシウムコロイド分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃に昇温し、重合反応を行い、重合転化率がほぼ100%に達した後、上記シェール用重合性単量体の水分散液に、水溶性開始剤(和光純薬工業(株)製、商品名「VA-086」)(2,2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド)0.2部を溶解し、それを反応器に添加した。さらに、90℃で温度が一定となるように制御して10時間重合を継続させた。重合終了後、冷却し、着色樹脂粒子の水分散液を得た。得られた着色樹脂粒子の水分散液を、室温で攪拌しながら、硫酸により系のpHを5.5にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で一昼夜乾燥を行い、乾燥した着色樹脂粒子を得た。得られた着色樹脂粒子は、体積平均粒径(Dv)が6.4 $\mu$ m、粒径分布(Dv/Dp)が1.17、平均円形度が0.970であった。
- [0063] 上述のようにして得られた着色樹脂粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(日本アエロジル社製、商品名「RX-200」)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1400rpmで混合し、静電荷像現像用トナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表1に示す。
- [0064] 実施例2
- 単量体組成物として、スチレン90部及び $\alpha$ -ブチルアクリレート10部からなる組成物を用い、ポリイソブレン系ジアクリレートの量を1.5部とし、 $\alpha$ -ドデシルメルカプタンの量を1部とした以外は、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。

。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

[0065] 実施例3

単量体組成物として、スチレン90部及びn-ブチルアクリレート10部からなる組成物を用い、ポリイソブレン系ジアクリレートに代え、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物ジアクリレート(共栄化学工業社製、商品名「ライトアクリレートBP-4PA」)2部を用い、t-ドデシルメルカプタンの量を0.6部とした以外は、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

[0066] 比較例1

スチレン80.5部、n-ブチルアクリレート19.5部からなる単量体組成物100部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25」)6部、帯電制御剤(保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」)1部、ジビニルベンゼン0.4部及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g=94^{\circ}\text{C}$ )0.5部を通常の攪拌装置で攪拌し、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。次いで、ジペンタエリスリトールヘキサラウレート(酸価:0.5mgKOH/g、水酸基価:5.1mgKOH/g)10部を添加し、混合し、溶解して、重合性単量体組成物を得た。なお、重合性単量体組成物の調製は、すべて室温(約 $23^{\circ}\text{C}$ )で行った。

以下、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

[0067] 比較例2

スチレン90部に離型剤(日本精蠟社製、商品名「FT-100」)10部を入れ、ビーズミルを用いて、平均粒径が $2\mu\text{m}$ になるように湿式粉砕した。スチレン67部、n-ブチルアクリレート15部、ジビニルベンゼン0.3部、t-ドデシルメルカプタン1部、前記湿式粉砕で得られた離型剤のスチレン溶液20部(スチレン18部と離型剤2部)、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25」)7部、及び帯電制御剤(保土ヶ谷化学社製、商品名スピロンブラックTRH)1部を室温下でビーズミルで分散し、重合性単量体

組成物を得た。

- [0068] イオン交換水250部に塩化マグネシウム9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.9部を溶解した水溶液を撹拌下で、徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調整した。
- [0069] 上記重合性単量体組成物を上記水酸化マグネシウムコロイド分散液に入れ、撹拌し、重合性単量体組成物の液滴を形成させた。得られた水分散液を、撹拌翼を装着した反応器に移して加熱し、水分散液温度が室温から80℃まで水分散液温度を平均約50℃/時間の加温速度で昇温させ、80℃で温度一定となるように制御した。重合性単量体組成物の重合転化率が40%になった時点で昇温を再開し、水分散液温度が95℃になるまで水分散液温度を平均40℃/時間の速度で昇温させ、水分散液温度が95℃になった時点で一定温度となるよう制御した。水分散液温度は、重合反応器ジャケット温度と重合反応溶液内温度とを測定し、カスケード制御法などを用いてジャケット温度をコントロールして前記履歴を実現させた。水分散液温度が95℃に達した後、水分散液温度は94℃～97℃の間で推移した。重合反応終了後、水分散液を冷却し、着色樹脂粒子の水分散液を得た。
- [0070] 上記により得た着色樹脂粒子の水分散液を撹拌しながら、硫酸により系のpHを5.5にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し、水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、着色樹脂粒子を得た。
- [0071] 上述のようにして得られた着色樹脂粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(日本アエロジル社製、商品名「RX-200」)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1400rpmで混合し、静電荷像現像用トナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表2に示す。
- [0072] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
<着色樹脂粒子特性>			
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	6.4	6.5	6.8
粒径分布 ( $D_v/D_p$ )	1.18	1.19	1.20
平均円形度	0.970	0.965	0.965
<トナー特性>			
せん断粘度 $\eta_1$ (Pa $\cdot$ s)	1400	2300	2900
せん断粘度 $\eta_2$ (Pa $\cdot$ s)	310	500	700
$\eta_1/\eta_2$	4.52	4.60	4.14
THF不溶分量 (重量%)	37	48	65
<画質評価>			
耐久性 (枚)	9000	9000	9000
定着温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	145	145	150
ホットオフセット発生温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	200	200	200
保存性 (重量%)	5	5	5

[0073] [表 2]

	比較例 1	比較例 2
<着色樹脂粒子特性>		
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	6.2	7.3
粒径分布 ( $D_v/D_p$ )	1.18	1.21
平均円形度	0.970	0.980
<トナー特性>		
せん断粘度 $\eta_1$ (Pa $\cdot$ s)	5000	7000
せん断粘度 $\eta_2$ (Pa $\cdot$ s)	1110	1800
$\eta_1/\eta_2$	4.55	3.89
THF不溶分量 (重量%)	72	33
<画質評価>		
耐久性 (枚)	9000	8000
定着温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	155	155
ホットオフセット発生温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	190	185
保存性 (重量%)	11	15

[0074] 表 1 及び表 2 に記載の静電荷像現像用トナーの評価結果から、以下のことがわかる。

せん断粘度  $\eta_1$  及び  $\eta_2$  が、本発明で規定する範囲外である、比較例 1 及び 2 の静電荷像現像用トナーは、耐久性及び保存性が良好でなく、定着温度が高く、ホットオフセットが発生しやすい。

これに対し、本発明の実施例1〜3の静電荷像現像用トナーは、耐久性及び保存性が良好で、低温定着が可能であり、ホットオフセットの発生し難いものである。

## 請求の範囲

- [1] 結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤を含んでなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、
- (1) 該着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)が $4\sim 9\mu\text{m}$ であり、
  - (2) 該着色樹脂粒子の平均円形度が $0.93\sim 0.995$ であり、
  - (3) 温度 $130^{\circ}\text{C}$ 、せん断速度 $10/\text{s}$ におけるせん断粘度( $\eta 1$ )が $800\sim 3,500\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、
  - (4) 温度 $130^{\circ}\text{C}$ 、せん断速度 $500/\text{s}$ におけるせん断粘度( $\eta 2$ )が $100\sim 1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ である
- ことを特徴とする静電荷像現像用トナー。
- [2]  $\eta 1$ と $\eta 2$ との比( $\eta 1/\eta 2$ )が $3\sim 10$ である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [3] テトラヒドロフラン不溶分量が $10\sim 70$ 重量%である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [4] 帯電制御剤が帯電制御樹脂である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [5] 帯電制御樹脂のガラス転移温度が $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ である、請求項4に記載の静電荷像現像用トナー。
- [6] 離型剤が、 $5\text{mgKOH/g}$ 以下の水酸基価を有する多官能エステル化合物である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [7] 離型剤が、 $0.5\text{mgKOH/g}$ 以下の酸価を有する多官能エステル化合物である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [8] 離型剤が、分子量 $1000$ 以上の多官能エステル化合物である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [9] 離型剤が、 $25^{\circ}\text{C}$ でスチレン $100$ 重量部に対し、 $5$ 重量部以上溶解する多官能エステル化合物である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [10] 着色樹脂粒子の平均円形度が、 $0.95\sim 0.995$ である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [11] 着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)が $4\sim 7\mu\text{m}$ である、請求項1に記載の静電荷

像現像用トナー。

- [12] 着色樹脂粒子の、体積平均粒径(D<sub>v</sub>)と個数平均粒径(D<sub>p</sub>)との比(D<sub>v</sub>/D<sub>p</sub>)が、1.0～1.3である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [13] 結着樹脂が、重合性単量体を重合することによって得られる重合体であり、該重合性単量体が、モノビニル単量体及び架橋性単量体を含有し、該架橋性単量体が、ポリイソプレン系ジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート及びビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [14] 架橋性単量体の添加量が、モノビニル単量体100重量部に対し、10重量部以下である、請求項13に記載の静電荷像現像用トナー。
- [15] 重合性単量体を重合する際に分子量調整剤を使用し、その添加量が、重合性単量体100重量部に対して0.1～5重量部である、請求項13に記載の静電荷像現像用トナー。
- [16] 外添剤を、着色樹脂粒子100重量部に対して、0.1～6重量部含有している、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [17] 外添剤が、疎水化处理された粒子である、請求項16に記載の静電荷像現像用トナー。
- [18] 外添剤が、疎水化处理されたシリカ粒子である、請求項16に記載の静電荷像現像用トナー。
- [19] 該着色樹脂粒子が重合法を用いて製造された、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> G03G9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-72660 A (Ricoh Co., Ltd.), 17 March, 1995 (17.03.95), Claim 3; Par. Nos. [0009], [0018], [0032]; examples (Family: none)	1-3, 10-19
Y	JP 2001-117272 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 27 April, 2001 (27.04.01), Par. Nos. [0009], [0013], [0017] to [0019], [0022], [0038], [0041]; examples (Family: none)	1-12, 14-19
Y	WO 01/001200 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 January, 2001 (04.01.01), Claims; page 11, line 3 to page 24, line 6 (Family: none)	1-12, 14-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 March, 2005 (14.03.05)Date of mailing of the international search report  
29 March, 2005 (29.03.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002557

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-330224 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 November, 2003 (19.11.03), Par. Nos. [0008], [0010], [0012], [0021], [0025], [0043] to [0046]; examples (Family: none)	1-3, 10-12, 14-19
Y	JP 2002-311644 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 October, 2002 (23.10.02), Par. Nos. [0018], [0021], [0026], [0029], [0068]; examples & US 2003/3387 A1 & EP 1231519 A2	1-3, 10-12, 14-19
Y	JP 2002-202624 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims; Par. Nos. [0023], [0036], [0039], [0041]; examples (Family: none)	1-3, 10-12, 14-19

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03G9/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-72660 A (株式会社リコー) 1995.03.17, 【請求項3】、【0009】、【0018】、【0032】、【実施例】 (ファミリーなし)	1~3, 10~19
Y	JP 2001-117272 A (日本ゼオン株式会社) 2001.04.27, 【0009】、【0013】、【0017】~【0019】、【0022】、【0038】、【0041】、【実施例】 (ファミリーなし)	1~12, 14~19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.03.2005

国際調査報告の発送日

29.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2H

9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 01/001200 A1 (日本ゼオン株式会社) 2001. 01. 04, 特許請求の範囲、第11頁第3行~第24頁第6行 (ファミリーなし)	1-12, 14-19
Y	JP 2003-330224 A (三菱化学株式会社) 2003. 11. 19, 【0008】、【0010】、【0012】、【0021】、【0025】、【0043】~【0046】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-3, 10-12, 14-19
Y	JP 2002-311644 A (三菱化学株式会社) 2002. 10. 23, 【0018】、【0021】、【0026】、【0029】、【0068】、【実施例】 & US 2003/3387 A1 & EP 1231519 A2	1-3, 10-12, 14-19
Y	JP 2002-202624 A (三菱化学株式会社) 2002. 07. 19, 【特許請求の範囲】、【0023】、【0036】、【0039】、【0041】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-3, 10-12, 14-19